

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002363799  
PUBLICATION DATE : 18-12-02

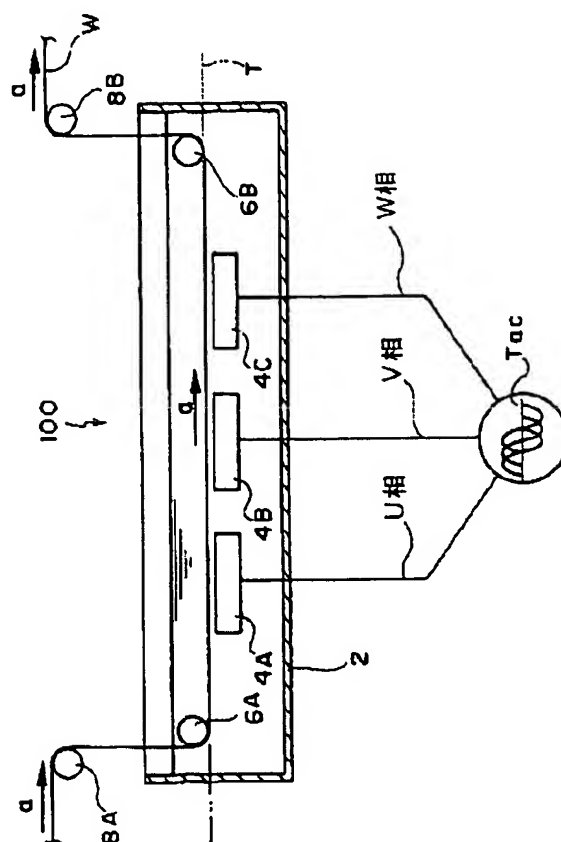
APPLICATION DATE : 11-06-01  
APPLICATION NUMBER : 2001175999

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : UESUGI AKIO;

INT.CL. : C25F 3/04 B41N 1/08 B41N 3/03  
C22C 21/00 C23C 28/00 C23F 1/00  
C23F 1/36 C23G 5/00 C25D 11/04  
C25D 11/18

TITLE : ALUMINUM PLATE, METHOD FOR  
PRODUCING SUPPORTING BODY  
FOR PLANOGRAPHIC PRINTING  
PLATE, SUPPORTING BODY FOR  
PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE  
AND PLANOGRAPHIC PRINTING  
ORIGINAL PLATE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aluminum plate which has little reduction in strength on burning treatment at a high temperature, and is suitable as the material for a supporting body for a planographic printing plate, a method for producing a supporting body for a planographic printing plate, a supporting body for a planographic printing plate, and a planographic printing original plate.

SOLUTION: The aluminum plate has a composition containing, by weight, 0.05 to 0.5% Fe, 0.02 to 0.2% Si, 0.001 to 0.05% Cu, 0.003 to 0.04% Ti, 0.001 to 0.3% Mg, 0.001 to 0.05% Mn and 0.001 to 0.05% Zn, and in which the width of the crystal grains in the surface is 20 to 200  $\mu\text{m}$ . In the method for producing a supporting body for a planographic printing plate, at least one side in the above aluminum plate is roughened by a preceding alkali etching stage where etching treatment is performed thereto with an alkali solution, and an electrolytic roughening stage where electrolytic roughening treatment is performed thereto in a hydrochloric acid aqueous solution.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe: 0.05~0.5重量%、  
Si: 0.02~0.2重量%、  
Cu: 0.001~0.05重量%、  
Ti: 0.003~0.04重量%、  
Mg: 0.001~0.3重量%、  
Mn: 0.001~0.05重量%、  
Zn: 0.001~0.05重量%  
であり、表面から50 $\mu$ m以内の深さにおいて、結晶粒の幅が20~200 $\mu$ mであるアルミニウム板。

【請求項2】 請求項1に記載のアルミニウム板における少なくとも一方の面を、(1)アルカリ溶液を接触させてエッチング処理する前段アルカリエッチング工程と、(2)前記エッチング処理されたアルミニウム板を、主要な酸成分として塩酸を含有する塩酸水溶液中で電解粗面化処理する電解粗面化工程とを有する粗面化工程により粗面化することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項3】 前記電解粗面化工程においては、塩酸とアルミニウムイオンとを、それぞれ5~15g/リットルおよび1~15g/リットルの濃度で含有し、液温が20~50℃の塩酸水溶液中で電解粗面化処理する請求項2に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項4】 前記電解粗面化工程においては、前記アルミニウム板が陽極時の電気量の総和が10~1000C/dm<sup>2</sup>になるように前記アルミニウム板に交番波形電流を印加して電解粗面化処理を行なう請求項2または3に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項5】 前記交番波形電流は、周波数が40~120Hzであり、電流が0から正または負のピークに達するまでの時間が0.5~6msecであり、前記正または負のピーク時における電流密度が20~100A/dm<sup>2</sup>の台形波電流である請求項4に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項6】 前記電解粗面化工程において電解粗面化処理された前記アルミニウム板にアルカリ溶液を接触させてエッチング処理する後段アルカリエッチング工程、および前記電解粗面化工程において電解粗面化処理された前記アルミニウム板に酸性溶液を接触させてデスマット処理する電解後デスマット工程、の何れか一方を有してなる請求項2~5の何れか1項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項7】 前記前段アルカリエッチング工程でエッチング処理された前記アルミニウム板を酸性溶液に接触させてデスマット処理する前段デスマット工程、および前記後段アルカリエッチング工程でエッチング処理された前記アルミニウム板を酸性溶液に接触させてデスマット処理する後段デスマット工程の少なくとも一方を有してなる請求項2~6の何れか1項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項8】 前記電解後デスマット工程においては、前記アルミニウム板を、硫酸の濃度が100~500g/リットルであり、液温が60~90℃の硫酸水溶液に1~180秒間接触させる請求項6に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項9】 前記デスマット処理においては、前記アルミニウム板を、硫酸の濃度が100~500g/リットルであり、液温が60~90℃の硫酸水溶液に1~180秒間接触させる請求項7に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項10】 前記粗面化工程は、前記前段アルカリエッチング工程においてエッチング処理を行なう前のアルミニウム板における粗面化する側の面に機械的粗面化処理を施す機械的粗面化工程を有してなる請求項2~9の何れか1項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項11】 前記粗面化工程において粗面化されたアルミニウム板を陽極酸化処理して前記アルミニウム板の粗面化面に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程を有してなる請求項2~10の何れか1項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項12】 前記陽極酸化処理工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜を親水化する親水化処理を行なう請求項11に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項13】 前記陽極酸化処理工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜における小孔を封ずる封孔処理を行なう請求項11または12に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項14】 前記粗面化工程および前記陽極酸化処理工程における少なくとも1つの工程の終了後ににおいて、前記アルミニウム板の粗面化面に粒子状ドライアイスを噴霧して洗浄する請求項2~13の何れか1項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項15】 請求項2~14の何れか1項に記載の製造方法により製造されてなることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【請求項16】 請求項15に記載の平版印刷版用支持体の粗面化面に製版層を形成したことを特徴とする平版印刷原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウム板、平版印刷版用支持体の製造方法、平版印刷版用支持体、および平版印刷原版に関し、特に、高温でパーニング処理を行なったときに強度の低下の少ない平版印刷原版の支持体になる平版印刷版用支持体の製造方法、前記製造方法で得られる平版印刷版用支持体、および前記平版印刷版用支持体を支持体とする平版印刷原版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】平版印刷版の原版である平版印刷原版

は、一般的に、純アルミニウムまたはアルミニウム合金の帯状薄板であるアルミニウムウェブの表面を粗面化し、次いで前記表面を陽極酸化処理することにより、陽極酸化皮膜を形成して平版印刷版用支持体を得、前記平版印刷版用支持体における陽極酸化皮膜が形成された表面に感光性樹脂または感熱性樹脂を塗布して感光性または感熱性の製版層を形成することにより作製される。下塗り層および保護膜層などを含むこれらの感光性樹脂層および感熱性樹脂層は、特開2000-62333公報、特開昭59-101651号公報、および特開昭60-149491号公報において公知になっている。

【0003】前記平版印刷原版を露光・現像して製版層に文字および絵などの印刷画像を焼き付けることにより、平版印刷版が作製される。

【0004】近年、1枚の平版印刷版から多数の印刷物が得られるように平版印刷版の耐刷性を高める目的で、露光・現像後の平版印刷版を加熱処理、すなわちバーニング処理して前記平版印刷版上の印刷画像を強化することが広く行なわれるようになってきた。前記バーニング処理は、高温で行なえば行なうほど所要時間が短くて済むから、作業効率を向上できる。そこで、近年は、280℃以上の高温で前記バーニング処理をすることが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の平版印刷版においては、高温でバーニング処理を行なうと、支持体を形成するアルミニウムウェブにおいて再結晶現象が起こり、強度が大幅に低下するので、平版印刷版に腰がなくなり、取り扱いが困難になるという問題があった。また、このような平版印刷版をオフセット印刷機の版胴に固定すると、前記平版印刷版が、前記版胴に固定する咥え部分において切断したり、前記部分に伸びや変形が生じて印刷ずれなどの障害が生じたりするなどの問題もあった。

【0006】本発明は、高温でバーニング処理を行なった場合においても強度の低下が少なく、前記版胴への装着時に咥え部分が切断することがなく、取り扱いが容易であり、伸びや変形による印刷ずれなどの障害が生じることのない平版印刷版の支持体になる平版印刷版用支持体の材料として好適なアルミニウム板、前記アルミニウム板から平版印刷版用支持体を製造する製造方法、前記問題が生じることのない平版印刷版が作製できる平版印刷版用支持体、および前記平版印刷版用支持体を支持体とする平版印刷原版を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、Fe:0.05~0.5重量%、Si:0.02~0.2重量%、Cu:0.001~0.05重量%、Ti:0.003~0.04重量%、Mg:0.001~0.3重量%、Mn:0.001~0.05重量%、Z

n:0.001~0.05重量%であり、表面から50μm以内の深さにおいて、結晶粒の幅が20~200μmであるアルミニウム板に関する。

【0008】前記アルミニウム板は、高温に曝したときの強度低下が少ないので、耐バーニング処理性に優れた平版印刷原版の材料として好適である。

【0009】また、前記アルミニウム板は、結晶粒の大きさが適正なので、アルカリ溶液によるエッチング処理および交番波形電流による電解粗面化処理において、結晶粒の方位によるエッチング反応やピッチング反応の反応性の差が顕著に現れることはない。したがって、前記アルミニウム板を前記エッチング処理および電解粗面化処理により粗面化することにより、所謂ストリーク、面質ムラと称する処理ムラのない平版印刷版用支持体が得られる。

【0010】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のアルミニウム板における少なくとも一方の面を、

(1)アルカリ溶液を接触させてエッチング処理する前段アルカリエッチング工程と、(2)前記エッチング処理されたアルミニウム板を、主要な酸成分として塩酸を含有する塩酸水溶液中で電解粗面化処理する電解粗面化工程とを有する粗面化工程により粗面化することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0011】前記平版印刷版用支持体の製造方法によって得られた平版印刷版用支持体は、粗面化処理を施した側の面である粗面化面に製版層を形成することにより、耐バーニング処理性に優れた平版印刷原版が得られる。前記平版印刷原版は、露光・現像後に高温でバーニング処理を行なった場合においても強度の低下が少なく、腰が強くて取り扱いが容易である。

【0012】請求項3に記載の発明は、前記電解粗面化工程において、塩酸とアルミニウムイオンとを、それぞれ5~15g/リットルおよび1~15g/リットルの濃度で含有し、液温が20~50℃の塩酸水溶液中で電解粗面化処理する平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0013】前記平版印刷版用支持体の製造方法によれば、前記アルミニウム板の粗面化面に、小孔が蜂の巣状に密に並んだハニカムピットが特に均一に形成される。

【0014】請求項4に記載の発明は、前記電解粗面化工程において、前記アルミニウム板が陽極時の電気量の総和が10~1000C/dm<sup>2</sup>になるように前記アルミニウム板に交番波形電流を印加して電解粗面化処理を行なう平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0015】前記平版印刷版用支持体の製造方法によれば、前記アルミニウム板の表面に特に均一性の高いハニカムピットが形成できる。

【0016】請求項5に記載の発明は、前記交番波形電流の周波数が40~120Hzであり、電流が0から正または負のピークに達するまでの時間が0.5~6ms

e cであり、前記正または負のピーク時における電流密度が $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の台形波電流である平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0017】平版印刷版用支持体の製造方法によれば、均一な電解粗面化処理を行うことができるだけでなく、電源装置を安価に構成できる。

【0018】請求項6に記載の発明は、前記電解粗面化工程において電解粗面化処理された前記アルミニウム板にアルカリ溶液を接触させてエッチング処理する後段アルカリエッチング工程、および前記電解粗面化工程において電解粗面化処理された前記アルミニウム板に酸性溶液を接触させてデスマット処理する電解後デスマット工程、の何れか一方を有してなる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0019】前記電解粗面化工程においては、カソード反応により、前記アルミニウム板の表面に水酸化アルミニウムの皮膜が形成されるが、前記水酸化アルミニウムの皮膜は、前記後段アルカリエッチング工程において溶解・除去される。一方、前記電解粗面化工程で形成された凹凸は、前記後段アルカリエッチング工程においてアルカリ溶液の組成、液温、および接触時間を適宜選択することにより、適度に残存させることができる。

【0020】したがって、粗面化工程に引き続いて陽極酸化工程を行なうと、前記アルミニウム板の表面に特に均一な陽極酸化皮膜を形成できる。

【0021】請求項7に記載の発明は、前記粗面化工程が、前記前段アルカリエッチング工程でエッチング処理された前記アルミニウム板を酸性溶液に接触させてデスマット処理する前段デスマット工程、および前記後段アルカリエッチング工程でエッチング処理された前記アルミニウム板を酸性溶液に接触させてデスマット処理する後段デスマット工程の少なくとも一方を有してなる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0022】前記アルミニウム板をアルカリ溶液でエッチングすると、前記アルミニウム板に含まれていたFeなどが水酸化物に変化して黒色のスマットとして前記アルミニウム板の表面に析出することがある。

【0023】しかし、前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前段アルカリエッチング工程または後段アルカリエッチング工程でエッチング処置されたアルミニウム板を、前段デスマット工程または後段デスマット工程において酸性溶液で処理することにより、前記スマットが前記酸性溶液に溶解・除去される。

【0024】請求項8に記載の発明は、前記電解後デスマット工程においては、前記アルミニウム板を、硫酸の濃度が $100 \sim 500 \text{ g/l}$ リットルであり、液温が $60 \sim 90^\circ\text{C}$ の硫酸水溶液に $1 \sim 180$ 秒間接触させる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0025】前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記電解後デスマット工程において前記硫酸溶液

を使用することにより、前記電解粗面化工程でアルミニウム板の表面に生じたスマットを特に効果的に除去できる。

【0026】請求項9に記載の発明は、前記デスマット処理において、前記アルミニウム板を、硫酸の濃度が $250 \sim 500 \text{ g/l}$ リットルであり、液温が $60 \sim 90^\circ\text{C}$ の硫酸水溶液に $1 \sim 180$ 秒間接触させる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0027】前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記条件で前記デスマット処理を行なうことにより、前段アルカリエッチング工程または後段アルカリエッチング工程でアルミニウム板の表面に生じたスマットを特に効果的に除去できる。

【0028】又、後段デスマット工程の後に陽極酸化工程を行なう場合において、前記後段デスマット工程において前記硫酸溶液を使用すれば、デスマット処理後に前記アルミニウム板を洗浄することなく、直ちに陽極酸化処理を行なうことができる。したがって、粗面化工程のラインと陽極酸化工程のラインとの間に洗浄ラインを設ける必要がない。

【0029】請求項10に記載の発明は、前記粗面化工程が、前記前段アルカリエッチング工程においてエッチング処理を行なう前のアルミニウム板における粗面化する側の面に機械的粗面化処理を施す機械的粗面化工程を有してなる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0030】前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記機械的粗面化処理により、前記アルミニウム板の表面に均一で方向性のない砂目を形成できるから、前記粗面化処理工程で形成された粗面化面は、保水性に優れている。したがって、前記製造方法で得られた平版印刷版用支持体は、水-インキバランスに優れた平版印刷版の支持体になる。

【0031】請求項11に記載の発明は、前記粗面化工程において粗面化されたアルミニウム板を陽極酸化処理して前記アルミニウム板の粗面化面に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程を有してなる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0032】前記平版印刷版用支持体の製造方法によれば、前記アルミニウム板における粗面化面に、硬度が高く、緻密な陽極酸化皮膜が形成されるから、前記製造方法で得られる前記平版印刷版用支持体を支持体とする平版印刷版は、非画像部の耐久性に特に優れる。

【0033】請求項12に記載の発明は、前記陽極酸化処理工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜を親水化する親水化処理を行なう平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0034】前記平版印刷版用支持体の製造方法で得られる平版印刷版用支持体は、陽極酸化皮膜と製版層との間の密着性に特に優れる。

【0035】請求項13に記載の発明は、前記陽極酸化

処理工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜における小孔を封ずる封孔処理を行なう平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0036】前記平版印刷版用支持体の製造方法より製造された平版印刷版用支持体を用いた平版印刷版は、現像後において、非画像部に製版層が残り難いから、画質に優れた印刷物が得られる。

【0037】請求項14に記載の発明は、前記粗面化工程および前記陽極酸化処理工程における少なくとも1つの工程の終了後において、前記アルミニウム板の粗面化面に粒子状ドライアイスを噴霧して洗浄する平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0038】前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記ドライアイス洗浄により、各工程において前記アルミニウム板に付着したアルカリ溶液や酸性溶液などの処理液が殆ど希釈されること無く回収されるので、回収されたアルカリ溶液および酸性溶液の再利用および処理が極めて容易である。

【0039】請求項15に記載の発明は、請求項2～14の何れか1項に記載の製造方法により製造されてなることを特徴とする平版印刷版用支持体に関する。

【0040】前記平版印刷版用支持体の粗面化面に製版層を形成することにより、耐バーニング処理性に優れた平版印刷原版が得られる。

【0041】請求項16に記載の発明は、請求項15に記載の平版印刷版用支持体の粗面化面に製版層を形成したことを特徴とする平版印刷原版に関する。

【0042】前記平版印刷原版は、耐バーニング処理性に優れているから、前記平版印刷原版を製版した平版印刷版は、高温でバーニング処理を施した場合においても、腰が弱くなることなく、オフセット印刷機の版胴への装着時に前記版胴に固定される啞え部分が切断したり、印刷中に伸びや変形が生じて印刷ずれなどの障害が生じたりすることがないという特長を有する。

【0043】

【発明の実施の形態】 1. アルミニウム板

本発明において使用されるアルミニウム板は、前述のように、Fe、Si、Cu、Ti、Mg、Mn、およびZnを、以下の割合、すなわちFe：0.05～0.5重量%、Si：0.02～0.2重量%、Cu：0.001～0.05重量%、Ti：0.003～0.04重量%、Mg：0.001～0.3重量%、Mn：0.001～0.05重量%、およびZn：0.001～0.05重量%の割合で含有する。

【0044】前記アルミニウム板の残部は、アルミニウムのみからなっても良いし、不可避不純物を含有していてもよい。ただし、アルミニウムの含有量は95重量%以上であることが好ましく、特に99重量%以上であることが好ましい。

【0045】前記アルミニウム板は、また、表面から5

0μm以内の深さにおいて、結晶粒の幅が20～200μmである。ここで、結晶粒の幅は、前記結晶粒の幅方向の寸法である。また、前記結晶粒は、長さが40～500μmであることが好ましい。ここで、結晶粒の長さは、前記結晶粒の長手方向の寸法である。

【0046】前記結晶粒の長さおよび幅は、たとえば、バフ研磨をして目視で傷が認められない程度にまで仕上げ、弗化水素水溶液で表面をエッチング処理し、水洗・乾燥後、偏光フィルタを装着した光学顕微鏡で、目視で観察するか写真撮影するかして測定できる。

【0047】前記アルミニウム板は、例えば、前記組成を有するアルミニウム合金の地金を常法で鑄造した鑄塊に、適宜圧延処理や熱処理を施し、厚さ0.1～0.7mmまで熱間圧延および冷間圧延し、必要に応じて平面性矯正処理を施して製造される。

【0048】なお、上記鑄塊の製造方法としては、DC鑄造法、DC鑄造法において均熱処理および焼鈍処理の少なくとも一方を省略した方法、並びに連続鑄造法を用いることができる。

【0049】前記アルミニウム板は、連続した帯状のシート材または板材であるアルミニウムウェブであってもよく、製品として出荷される平版印刷原版に対応する大きさに裁断された枚葉状シートであってもよい。前記アルミニウムウェブおよび枚葉状シートの厚みは、通常0.05～1mm程度であり、0.1～0.5mmの範囲が好ましい。

【0050】 2. 粗面化工程

本発明に係る平版印刷版用支持体の製造方法は、前記アルミニウム板の表面を粗面化する粗面化工程のみを有してもよく、前記粗面化工程に加えて、前記粗面化工程において粗面化されたアルミニウム板の表面を陽極酸化処理する陽極酸化処理工程を有していてもよい。

【0051】前記粗面化処理工程において使用されるアルカリ溶液および酸性溶液などの処理液には、粗面化しようとするアルミニウム板に含まれる各種元素が溶け出すので、前記処理液が、これらの元素を予め含有していてもよいことは勿論である。また、定常状態におけるこれらの元素の濃度を予測して、前記予測結果に見合った量の元素を予め添加しておくことが好ましい。

【0052】前記粗面化工程は、少なくとも

(1)前段アルカリエッチング工程と、(2)電解粗面化工程とを有する。

【0053】前記粗面化工程は、また、(1)前段アルカリエッチング工程と、(2)電解粗面化工程と、(3)後段アルカリエッチング工程からなってもよく、前記後段アルカリエッチング工程の代りに電解後デスマット工程を有していてもよい。

【0054】前記粗面化工程は、さらに、(1)前段アルカリエッチング工程と、(1a)前段デスマット工程と、(2)電解粗面化工程と、(3)後段アルカリエッチング工程

と、(3a)後段デスマット工程とからなってもよい。

【0055】加えて、前記粗面化工程においては、前段アルカリエッチング工程(1)の前に、(4)機械的粗面化工程を有していてもよい。

【0056】前段アルカリエッチング工程(1)、電解粗面化工程(2)、後段アルカリエッチング工程(3)、前段デスマット工程(1a)、後段デスマット工程(3a)、および機械的粗面化工程(4)のそれぞれについて、以下に詳述する。

【0057】(2-1)前段アルカリエッチング工程(1)

前記前段アルカリエッチング工程においては、前記アルミニウム板をアルカリ溶液に接触させることにより、エッチング処理を行なう。

【0058】アルミニウム板をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば前記アルカリ溶液を収容する槽中を連続的に通過させる方法、前記アルカリ溶液を収容する槽中に浸漬する方法、および前記アルカリ溶液を前記アルミニウム板の表面に噴き掛ける方法などがある。

【0059】エッチング量は、粗面化面、すなわち次ぎの電解粗面化工程で電解粗面化する側の面においては、 $1\sim 15\text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、前記面とは反対側の面においては $0.1\sim 5\text{ g/m}^2$ (粗面化面におけるエッチング量の約 $10\sim 40\%$ )の範囲が好ましい。エッチング量が前記範囲内であれば、前記圧延時にアルミニウム板の表面に付着していた油脂類がほぼ完全に除去されるから、非画像部における保水性が高く、非画像部にインキが付着して所謂ブラン汚れなどの外観不良を生じさせることのない平版印刷原版が得られる。

【0060】前記アルカリ溶液としては、苛性アルカリおよびアルカリ金属塩の溶液等が挙げられる。前記溶液における苛性アルカリおよびアルカリ金属塩の濃度は、前記エッチング量に基づいて定めることができるが、 $1\sim 50$ 重量%が好ましく、特に、 $10\sim 35$ 重量%が好ましい。前記アルカリ溶液がアルミニウムイオンを含有する場合には、前記アルミニウムイオンの濃度は、 $0.01\sim 10$ 重量%の範囲が好ましく、 $3\sim 8$ 重量%の範囲が特に好ましい。

【0061】前記アルカリ溶液の温度は $20\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

【0062】苛性アルカリとしては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等が挙げられる。

【0063】前記アルカリ金属塩としては、メタ珪酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、および珪酸カリウム等のアルカリ金属珪酸塩、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウム等のアルカリ金属アルミン酸塩、グルコン酸ナトリウムおよびグルコン酸カリ等のアルカリ金属アルド酸塩、並びに第二燐酸ナトリウム、第二燐酸カリウム、第三燐酸ナトリウム、

および第三燐酸カリウム等のアルカリ金属燐酸水素塩等が挙げられる。前記アルカリ溶液としては、エッチング速度が速い点および安価である点から、苛性アルカリの溶液、および前記苛性アルカリとアルカリ金属アルミン酸塩との溶液が特に好ましい。

【0064】前記エッチング処理は、アルミニウム板のエッチング処理に通常に使用されるエッチング槽を用いて行うことができる。前記エッチング槽としては、バッチ式および連続式の何れも使用できる。また、前記エッチング槽の代わりに、前記アルカリ溶液をアルミニウム板に噴き掛けるスプレー装置を用いてもよい。

【0065】(2-2)電解粗面化工程(2)

電解粗面化工程においては、塩酸水溶液中で、前記アルミニウム板を、交流または直流で電解粗面化処理する。

【0066】前記塩酸水溶液中の塩酸の濃度は、 $5\sim 15\text{ g/l}$ の範囲が好ましく、特に $5\sim 10\text{ g/l}$ の範囲が好ましい。また、アルミニウムイオンの濃度は、 $1\sim 15\text{ g/l}$ の範囲が好ましく、特に $1\sim 7\text{ g/l}$ の範囲が好ましい。前記アルミニウムイオンの濃度は、前記塩酸水溶液に塩化アルミニウムを添加することにより調整できる。

【0067】前記塩酸水溶液中には、他に、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムの少なくとも一方を含有していてもよく、Fe、Si、Cu、Mg、Mn、Zn、Cr、およびTiのイオンが含まれていてもよい。

【0068】液温は、 $20\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0069】前記電解粗面化工程においては、前記アルミニウム板に直流を印加してもよいが、交番波形電流を印加することが好ましい。前記交番波形電流としては、サイン波電流、矩形波電流、三角波電流、台形波電流等が挙げられ、この中でもサイン波電流および台形波電流が好ましい。なお、前記交番波形電流は、単相、二相、または三相であってもよく、さらに、前記交番波形電流と直流とを重畳した電流を印加してもよい。

【0070】前記交番波形電流の周波数は、電源装置を製作するコストの観点から $40\sim 120\text{ Hz}$ が好ましい。

【0071】また、アルミニウム板が陽極になるときの電気量、即ち陽極時電気量 $Q_a$ と、陰極になるときの電気量、即ち陰極時電気量 $Q_c$ との比 $Q_c/Q_a$ が $0.9\sim 1$ の範囲内であれば、該アルミニウム板表面に均一なハニカムピットを生成することができるから好ましい。特に、上記 $Q_c/Q_a$ が $0.95\sim 0.99$ の範囲内であれば好ましい。前記電解粗面化処理を、主極のアノード電流を分流する補助電極を有する交流電解槽で行うときには、特開昭60-43500号公報および特開平1-52098号公報に記載されているように、前記補助電極に分流するアノード電流の電流値を制御することにより、前記比 $Q_c/Q_a$ を制御できる。

【0072】前記交番波形電流の duty は、アルミニ



ウム板表面を均一に粗面化する点、および電源装置の製作上の都合からは、0.5が最も好ましい。本発明でいうdutyとは、交番波形電流の周期Tにおいて、アルミニウム板が陽極反応する時間（アノード反応時間）を $t_a$ としたときの $t_a/T$ をいう。

【0073】アルミニウム板表面には、カソード反応時に、水酸化アルミニウムを主体とする酸化被膜が生成し、更に、酸化被膜の溶解や破壊が発生することがある。そして、前記酸化皮膜の溶解や破壊が生じると、前記溶解や破壊が生じた部分は、次のアルミニウム板のアノード反応時におけるピッチング反応の開始点となる。したがって、交番波形電流のdutyの選択は均一な電解粗面化処理を行なう点から特に重要である。

【0074】前記交番波形電流における電流値が0から正または負のピークに達するまでの時間 $t_p$ は、前記交番波形電流が台形波電流である場合において、0.5～6msecの範囲が好ましく、特に1.5～5msecの範囲が好ましい。上記時間 $t_p$ が前記範囲内であれば、前記アルミニウム板の表面に、より均一なクレータ状の凹部（ピット）が形成される。

【0075】前記電解粗面化処理における開始時から終了時までの電気量は、前記アルミニウム板が陽極のときの総和で $10 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$ の範囲が好ましく、特に $40 \sim 500 \text{ C/dm}^2$ の範囲が好ましい。

【0076】前記交番波形電流におけるアノードサイクル側のピーク時の電流 $I_{ap}$ 、および、カソードサイクル側のピーク時の電流 $I_{cp}$ は、ともに $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ が好ましい。また、 $I_{cp}/I_{ap}$ は、0.9～1.5の範囲内にあることが好ましく、0.9～1.0の範囲が特に好ましい。

【0077】前記電解粗面化処理においては、縦型、フラット型、およびラジアル型などの各種交流電解槽を備える電解粗面化装置が使用できる。前記電解粗面化装置としては、フラット型またはラジアル型の交流電解槽を備えるものが最も好ましい。

【0078】また、前記交流電解槽を複数台直列に配設した電解粗面化装置も好ましい。

【0079】前記電解粗面化処理において、1つの交流電解槽を有する電解粗面化装置を使用する場合には、前記アルミニウム板が交流電解槽の電極と電極との間を通過して交番波形電流が流れない休止期間を1回以上設け、前記休止期間の長さを0.001秒～0.6秒以下とすれば、ハニカムピットがアルミニウム板の表面全体に均一に形成されるから好ましい。

【0080】交流電解槽を複数台直列に配設した電解粗面化装置を使用する場合には、一の交流電解槽と他の交流電解槽との間における前記アルミニウム板に通電されない時間が10秒以下、特に好ましくは5秒以下になるように、それぞれの交流電解槽を配設したり、前記アルミニウム板の搬送速度を設定したりすることが好まし

い。

【0081】フラット型交流電解槽を備える電解粗面化装置の一例を図1に示す。

【0082】電解粗面化装置100は、図1に示すように、アルミニウムウェブWを略水平方向に搬送しつつ三相の交番波形電流（以下、「三相交流電流」という。）を印加して電解粗面化する電解粗面化装置である。

【0083】電解粗面化装置100は、アルミニウムウェブWの搬送方向aに沿って延在し、上面が開放された浅い箱状の交流電解槽2と、前記交流電解槽2の底面近傍に、搬送方向aに沿って、アルミニウムウェブWの搬送経路である搬送面Tに対して平行に配設された3つの板状の主極4A、4B、4Cと、交流電解槽2の内部における搬送方向aに対して上流側（以下、「上流側」という。）および下流側（以下、「下流側」という。）の端部近傍に配設され、交流電解槽2内部においてアルミニウムウェブWを搬送する搬送ローラ6Aおよび6Bと、交流電解槽2の上方における上流側に位置し、アルミニウムウェブWを交流電解槽2の内部に導入する導入ローラ8Aと、交流電解槽2の上方における下流側に位置し、交流電解槽2内部を通過したアルミニウムウェブWを交流電解槽2の外部に導出する導出ローラ8Bとを備える。

【0084】主極4A、4B、および4Cは、それぞれ三相の交番波形電流を発生させる三相電源のU端子、V端子、およびW端子に接続されている。したがって、主極4A、4B、および4Cに印加される交番波形電流は、位相が $120^\circ$ づつずれている。

【0085】以下に、電解粗面化装置100の作用について説明する。

【0086】アルミニウムウェブWは、導入ローラ8Aによって交流電解槽2の内部に導入され、搬送ローラ6Aおよび6Bによって搬送方向aに沿って一定速度で搬送される。

【0087】交流電解槽2の内部において、アルミニウムウェブWは、主極4A、4B、および4Cに対して平行に移動するとともに、主極4A、4B、および4Cから交番波形電流を印加される。これにより、前記アルミニウムウェブWにおいては、アノード反応とカソード反応とが交互に起き、アノード反応が起きているときには主にハニカムピットが生じ、カソード反応が起きているときには、主に水酸化アルミニウムの皮膜が生じて粗面化される。

【0088】前記電解粗面化装置においては、主極4A、4B、および4Cに印加される交番波形電流は、前述のように位相が $120^\circ$ づつずれているから、主極4Bにおいては、主極4Aよりも $120^\circ$ 遅れた位相でアノード反応とカソード反応とが繰り返され、主極4Cにおいては、主極4Bよりも $120^\circ$ 遅れた位相でアノード反応とカソード反応とが繰り返される。



【0089】したがって、アルミニウムウェブW全体としては、周波数の同一な単相の交番波形電流を印加した場合に比較して3倍の頻度でアノード反応とカソード反応とが繰り返されるから、高い搬送速度および電流密度で電解粗面化処理を行なう場合においても、幅方向の縞であるチャターマークが生じ難い。

【0090】フラット型交流電解槽を備える電解粗面化装置の別の例を図2に示す。図2において、図1と同一の符号は、図1において前記符号が示す要素と同一の要素を示す。

【0091】電解粗面化装置102は、図2に示すように、電解粗面化装置100が備える交流電解槽2の後段に補助電解槽10を配設した電解粗面化装置である。

【0092】補助電解槽10は、上面が開放された箱型であり、底面近傍に、アルミニウムウェブWの搬送面Tに対して平行に板状の補助電極12が設けられている。

【0093】補助電解槽10の上流側壁面の近傍と下流側壁面の近傍とは、アルミニウムウェブWを、補助電極12の上方を搬送する搬送ローラ14Aおよび14Bが配設されている。また、補助電解槽10の上方における上流側には、アルミニウムウェブWを補助電解槽10の内部に導入する導入ローラ16Aが設けられ、補助電解槽10の上方における下流側には、補助電解槽10内部を通過したアルミニウムウェブWを外部に導出する導出ローラ16Bが設けられている。

【0094】電源T a cのU相、V相、W相は、それぞれ補助電極12に接続され、前記U相、V相、およびW相と補助電極12の間には、それぞれサイリスタT h 1、T h 2、およびT h 3が介装されている。サイリスタT h 1、T h 2、およびT h 3は、いずれも点弧時に電源T a cから補助電極12に向かって電流が流れるように接続されている。したがって、サイリスタT h 1、T h 2、T h 3の何れを点弧したときも、補助電極12にはアノード電流が流れるから、サイリスタT h 1、T h 2、T h 3を位相制御することにより、補助電極12に流れるアノード電流の電流値を制御でき、したがって、 $Q_c/Q_a$ も制御できる。

【0095】ラジアル型交流電解槽を備える電解粗面化装置の一例を図3に示す。

【0096】電解粗面化装置104は、図3に示すように、塩酸水溶液が貯留される交流電解槽本体22を備える交流電解槽20と、交流電解槽本体22内部に收容され、水平方向に伸びる軸線の周りに回転可能に配設され、アルミニウムウェブWを矢印aの方向、即ち図3における左方から右方に向かって送る送りローラ24とを備えている。

【0097】交流電解槽本体22の内壁面は、送りローラ24を囲むように略円筒状に形成され、前記内壁面上には、半円筒状の主極26Aおよび26Bが送りローラ24を挟んで設けられている。主極26Aおよび26B

は、複数の小電極に分割され、それぞれの電極の間には、絶縁性のスペーサーが介装されている。前記小電極は、例えば、グラファイトや金属などを用いて形成でき、前記スペーサーは、例えば塩化ビニル樹脂などにより形成できる。前記スペーサーの厚さは、1～10mmが好ましい。また、図3では省略されているが、主極26Aおよび26Bの何れにおいても、前記スペーサーにより分割された前記電極のそれぞれが交流電源ACに接続されている。

【0098】交流電解槽20の上部には、アルミニウムウェブWを交流電解槽本体22に導入・導出する開口部22Aが形成されている。交流電解槽本体22における開口部22Aの近傍には、交流電解槽本体22に塩酸水溶液を補充する給液ノズル28Aが設けられている。一方、交流電解槽本体22の主極26Aと主極26Bとの間にも、同様に、交流電解槽本体22に塩酸水溶液を補充する給液ノズル28Bが設けられている。

【0099】交流電解槽20の上方における開口部22A近傍には、アルミニウムウェブWを交流電解槽本体22内部に案内する上流側案内ローラ30Aと、交流電解槽本体22内で電解処理されたアルミニウム板Wを外部に案内する一群の下流側案内ローラ30Bとが配設されている。

【0100】交流電解槽20においては、交流電解槽本体22の下流側に隣接して溢流槽32が設けられている。溢流槽32は、交流電解槽本体22から溢流した塩酸水溶液を一時貯留し、交流電解槽本体22における塩酸水溶液の液面高さを一定に保持する機能を有する。

【0101】溢流槽32の下流側には、補助電解槽34が設けられている。補助電解槽34は、交流電解槽本体22よりも浅く、底面34Aが平面状に形成されている。補助電解槽34の上流側壁面近傍には、補助電解槽34に塩酸水溶液を供給する補助給液ノズル38が設けられ、上流側壁面近傍には、補助給液ノズル38から供給された塩酸水溶液を溢流させて補助電解槽34内の塩酸水溶液の液面を一定の高さに保持する溢流堰34Bが設けられている。そして、底面34A上には、円柱状の補助電極36が複数本設けられている。

【0102】補助電極36は、白金などの高耐食性の金属またはフェライトなどから形成されたものが好ましく、また、板状であってもよい。

【0103】補助電極36は、交流電源ACにおける主極26Bが接続される側に、主極26Bに対して並列に接続され、中間には、サイリスタT h 4が、点弧時に、交流電源ACにおける前記側から補助電極36に向う方向に電流が流れるように接続されている。

【0104】また、交流電源ACにおける主極26Aが接続された側も、サイリスタT h 5を介して補助電極36に接続されている。サイリスタT h 5も、点弧時に交流電源ACにおける主極26Aが接続された側から補助

電極36に向って電流が流れるように接続されている。

【0105】サイリスタTh4およびTh5の何れを点弧したときも、補助電極36にはアノード電流が流れる。したがって、サイリスタTh4およびTh5を位相制御することにより、補助電極36に流れるアノード電流の電流値を制御でき、したがって、Qc/Qaも制御できる。

【0106】電解粗面化装置104の作用について以下に説明する。

【0107】図3における左方から、交流電解槽20に案内されたアルミニウム板Wは、まず、上流側案内ローラ30Aによって電解槽本体22に案内される。そして、送りローラ24によって図3における左方から右方に向って送られ、下流側案内ローラ30Bによって補助電解槽34内に導かれる。

【0108】交流電解槽本体22および補助電解槽34の内部において、アルミニウム板Wは、主極26Aおよび26Bに印加された交流電流、および補助電極36に印加されたアノード電流により、主極6Aおよび6Bに向いた側の面が粗面化され、ほぼ均一なハニカムピットが形成される。

#### 【0109】(2-3) 後段アルカリエッチング工程(3)

前記後段アルカリエッチング工程においては、前記前段アルカリエッチング工程と同様に、苛性アルカリおよびアルカリ金属塩の溶液等アルカリ溶液を前記アルミニウム板に噴霧するか、前記アルカリ溶液に浸漬するか、または前記アルカリ溶液中を通過させて行なうことができる。

【0110】前記アルカリ溶液における苛性アルカリおよびアルカリ金属塩の濃度は0.01~30重量%が好ましく、温度は20~90℃の範囲が好ましい。

【0111】エッチング量は、0.01~1g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0112】前記エッチング処理は、前記前段アルカリエッチング工程のところで述べたのと同様のエッチング槽またはスプレー装置を用いて行なうことができる。

#### 【0113】(2-4) 前段デスマット工程(1a)および後段デスマット工程(3a)

さらに、前段アルカリエッチング工程(1)および後段アルカリエッチング工程(3)の終了後にデスマット処理を行なうことが好ましい。

【0114】前記デスマット処理は、前記アルミニウム板を前記酸性溶液中に浸漬するか、前記酸性溶液中を通過させるかして行なうことができる。また、記酸性溶液を前記アルミニウム板に噴霧してもよい。

【0115】前記前段デスマット工程(1a)においては、酸性溶液として電解粗面化工程(2)において排出された塩酸溶液の廃液を使用することが好ましく、前記後段デスマット工程(3a)においては、酸性溶液とし

て、引き続いて行なわれる陽極酸化処理工程で排出される硫酸溶液を使用することが好ましい。

【0116】なお、後段デスマット工程(3a)においては、前記硫酸溶液の廃液を使用する代わりに、硫酸の濃度が100~600g/リットルであり、アルミニウムイオンを1~10g/リットル含有するとともに、液温が60~90℃である硫酸溶液を使用してデスマット処理を行なってもよい。

【0117】なお、前記後段アルカリエッチング工程に替えて電解後デスマット工程を行なう場合においては、前記電解後デスマット工程においても、前記前段デスマット工程(1a)および後段デスマット工程(3a)におけるデスマット処理と同様のデスマット処理を行なうことができる。

#### 【0118】(2-5) 機械的粗面化工程(4)

機械的粗面化工程においては、円柱状の胴の表面に、ナイロン(商標名)、プロピレン、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂からなる合成樹脂毛などのブラシ毛を多数植設したローラ状ブラシにより、前記アルミニウム板の一方または両方の面を擦って機械的に粗面化する機械的粗面化処理を施すことが一般的である。また、前記機械的粗面化処理においては、ローラ状ブラシに代えて、表面に研磨層を設けたローラである研磨ローラを使用して前記アルミニウム板を粗面化してもよい。ローラ状ブラシを用いる場合には、回転するローラ状ブラシに後述する研磨材スラリー液を吹付けながら機械的粗面化処理を行なうことができる。

【0119】前記ローラ状ブラシにおけるブラシ毛の長さは、前記ローラ状ブラシの外径および胴の直径に応じて適宜定めることができるが、一般的には、10~100mmの範囲である。

【0120】研磨材としては、珪砂およびバミストーンが使用されるが、珪砂は、バミストーンに比較して硬く、壊れ難いので、アルミニウム板の表面を非常に効率良く目立てできるから好ましい。

【0121】前記研磨材の平均粒径は、粗面化効率が高く、しかも砂目立てピッチが狭くできる点から、3~40μmの範囲が好ましく、特に、6~30μmの範囲が好ましい。

【0122】前記研磨材は、例えば水中に懸濁させた研磨スラリー液として使用できる。前記研磨スラリー液には、他に、増粘剤、界面活性剤等の分散剤、および防腐剤等を配合してもよい。

#### 【0123】(3) 陽極酸化処理工程

本発明においては、アルミニウム板を粗面化処理した後に、陽極酸化処理を施すのが好ましい。

【0124】陽極酸化処理工程においては、前記粗面化処理が施されたアルミニウム板を、常法に従って陽極酸化処理する。

【0125】陽極酸化処理においては、例えば、酸成分

として、硫酸、磷酸、砒酸、クロム酸、およびアミドスルホン酸の少なくとも1種を含有する酸性電解液中で、前記アルミニウム板に直流、脈流、または交流を印加する。

【0126】前記陽極酸化処理の条件は、使用する酸性電解液の組成により変化するもので一概には特定できないが、一般的に、前記酸性電解液における酸成分の濃度は、1~80重量%の範囲が好ましく、前記酸性電解液の温度は、5~70℃の範囲が好ましい。そして、電流密度は、1~60A/dm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、電圧は、1~100Vの範囲が好ましい。電解時間は10~300秒の範囲が適当である。

【0127】前記酸性電解液としては、特開昭54-12853号および特開昭48-45303号公報に記載されているように、酸成分として硫酸を含むものが好ましい。

【0128】前記酸性電解液中の硫酸の濃度は、10~300g/リットル(1~30重量%)が好ましく、アルミニウムイオンの濃度は、1~25g/リットル

(0.1~2.5重量%)が好ましく、特に2~10g/リットル(0.2~1重量%)の範囲が好ましい。このような酸性電解液は、例えば、硫酸の濃度が50~200g/リットルの希硫酸にアルミニウムを添加することにより調製できる。

【0129】前記硫酸を含有する酸性電解液中で陽極酸化処理を行なう場合には、前記アルミニウム板に直流を印加しても交流を印加してもよい。

【0130】前記アルミニウム板に直流を印加する場合には、電流密度は、1~60A/dm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、特に5~40A/dm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0131】連続的に陽極酸化処理を行なう場合には、アルミニウム板に部分的に電流が集中して所謂「焼け」が生じないように、前記陽極酸化処理の開始当初は、5~10A/dm<sup>2</sup>の低電流密度で電流を流し、陽極酸化処理が進行するにつれ、30~50A/dm<sup>2</sup>、またはそれ以上に電流密度を増加させることが好ましい。

【0132】前記場合には、また、前記アルミニウム板に、前記酸性電解液を介して給電する液給電方式により、陽極酸化処理を行うことが好ましい。また、前記アルミニウム板に給電する電極としては、鉛、酸化イリジウム、白金、またはフェライトなどから形成された電極が使用できる。前記電極のなかでは、主に酸化イリジウムから形成された電極、および基材の表面に酸化イリジウムを被覆した電極が好ましい。酸化イリジウムを被覆する基材としては、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムなどの所謂バルブ金属が好ましく、とくにチタンおよびニオブが好ましい。前記バルブ金属は、比較的電気抵抗が大きいため、銅からなる芯材の表面に前記バルブ金属をクラッドして前記基材を形成してもよい。銅からなる芯材の表面に前記バルブ金属をクラッドする場合

には、余り複雑な形状の基材は作製が困難であるから、前記基材を各部品毎に分割した形態の芯材に前記バルブ金属をクラッドしてから前記部品を組み合わせて基材を組み立ててもよい。

【0133】陽極酸化処理は、陽極酸化皮膜量が1~5g/m<sup>2</sup>になるように行うことが、平版印刷版の耐刷性の点から好ましい。また、前記アルミニウム板の中央部と縁部近傍との間の陽極酸化皮膜量の差が1g/m<sup>2</sup>以下になるように行うことが好ましい。

【0134】前記陽極酸化処理においては、更に、前記陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム板を、珪酸ナトリウムおよび珪酸カリウム等のアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬して親水化処理するか、または、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗り層を形成することが好ましい。

【0135】珪酸ナトリウムおよび珪酸カリウム等のアルカリ金属珪酸塩の水溶液による親水化処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載の方法および手順に従って行なうことができ、前記親水性の下塗り層の形成は、特開昭59-101651号公報および特開昭60-149491号公報に記載された条件および手順に従って行なうことができる。前記親水性ビニルポリマーとしては、ポリビニルスルホン酸、およびスルホン酸基を有するp-スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有ビニル重合性化合物と(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の通常のビニル重合性化合物との共重合体が挙げられ、親水性化合物としては、NH<sub>2</sub>基、-COOH基、およびスルホン基の少なくとも1つを有する化合物が挙げられる。

【0136】また、前記陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム板を沸騰水、熱水、または水蒸気に接触させて前記陽極酸化皮膜における小孔を封じる封孔処理を行なってもよい。

### 【0137】3. 平版印刷原版

前記製造方法で作製された平版印刷版用支持体における粗面化処理を施した側の表面に、通常の可視光で露光する可視光露光型製版層または赤外線レーザー光などのレーザー光で露光するレーザー露光型製版層を形成することにより、平版印刷原版が作製できる。

#### 【0138】(3-1) 可視光露光型製版層

前記可視光露光型製版層は、感光性樹脂および必要に応じて着色剤などを含有する組成物により形成できる。

【0139】前記感光性樹脂としては、光が当たると現像液に溶けるようになるポジ型感光性樹脂、および光が当たると現像液に溶解しなくなるネガ型感光性樹脂が挙げられる。

【0140】ポジ型感光性樹脂としては、キノンジアジド化合物およびナフトキノンジアジド化合物等のジアジド化合物と、フェノールノボラック樹脂およびクレゾー

ルノボラック樹脂等のフェノール樹脂との組み合わせ等が挙げられる。

【0141】一方、ネガ型感光性樹脂としては、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒド等のアルデヒド類との縮合物等のジアゾ樹脂、前記ジアゾ樹脂の無機酸塩、および前記ジアゾ樹脂の有機酸塩等のジアゾ化合物と、(メタ)アクリレート樹脂、ポリアミド樹脂、およびポリウレタン等の結合剤との組み合わせ、並びに(メタ)アクリレート樹脂およびポリスチレン樹脂等のビニルポリマーと、(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレン等のビニル重合性化合物と、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、およびチオキサントン誘導体等の光重合開始剤との組み合わせ等が挙げられる。

【0142】前記着色剤としては、通常の色素のほか、露光により発色する露光発色色素、および露光により殆どまたは完全に無色になる露光消色色素等が使用できる。前記露光発色色素としては、たとえばロイコ色素等が挙げられる。一方、前記露光消色色素としては、トリフェニルメタン系色素、ジフェニルメタン系色素、オキサジン系色素、キサンテン系色素、イミノナフトキノ系色素、アゾメチン系色素、およびアントラキノン系色素等が挙げられる。

【0143】前記可視光露光型製版層は、前記感光性樹脂と前記着色剤とを溶剤に配合した感光性樹脂溶液を塗布して乾燥することにより形成できる。

【0144】前記感光性樹脂溶液に使用される溶剤としては、前記感光性樹脂を溶解し、しかも、室温である程度の揮発性を有する溶剤が挙げられ、具体的には、たとえばアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、アミド系溶剤、および炭酸エステル系溶剤等が挙げられる。

【0145】アルコール系溶剤としては、エタノール、プロパノール、およびブタノール等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、およびジエチルケトン等が挙げられる。エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、蟻酸メチル、蟻酸エチル等が挙げられる。エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフランおよびジオキサン等が挙げられ、グリコールエーテル系溶剤としては、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、およびブチルセロソルブ等が挙げられる。アミド系溶剤としては、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド等が挙げられる。炭酸エステル系溶剤としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、および炭酸ジブチル等が挙げられる。

【0146】前記感光性樹脂溶液の塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、およびブレード塗布法等、従来公知の方法が挙げられる。

【0147】(3-2) レーザ露光型製版層

レーザ露光型製版層としては、レーザ光を照射した部分が残存するネガ型レーザ製版層、レーザ光を照射した部分が除去されるポジ型レーザ製版層、およびレーザ光を照射すると光重合する光重合型レーザ製版層などが主なものとして挙げられる。

【0148】前記ネガ型レーザ製版層は、(A)熱または光により分解して酸を発生する酸前駆体、(B)前記酸前駆体(A)が分解して発生した酸により架橋する酸架橋性化合物、(C)アルカリ可溶性樹脂、(D)赤外線吸収剤、および(E)フェノール性水酸基含有化合物を適宜の溶剤に溶解または懸濁させたネガ型レーザ製版層形成液から形成できる。

【0149】酸前駆体(A)としては、例えばイミノフォスフェート化合物等のように、紫外光、可視光、または熱により分解してスルホン酸を発生する化合物が挙げられる。他には、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤、または光変色剤などとして一般に使用されている化合物も、酸前駆体(A)として使用できる。

【0150】酸架橋性化合物(B)としては、アルコキシメチル基およびヒドロキシメチル基の少なくとも一方を有する芳香族化合物、N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、またはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、およびエポキシ化合物などが挙げられる。

【0151】アルカリ可溶性樹脂(C)としては、ノボラック樹脂、およびポリ(ヒドロキシスチレン)などの側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーなどが挙げられる。

【0152】赤外線吸収剤(D)としては、760nm~1200nmの赤外線を吸収する染料および顔料が挙げられ、具体的には、黒色顔料、赤色顔料、金属粉顔料、フタロシアニン系顔料、および前記波長の赤外線を吸収するアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、シアニン色素などが挙げられる。

【0153】フェノール性水酸基含有化合物(E)としては、一般式  $(R_1-X)_n-Ar-(OH)_m$  ( $R_1$ は、炭素数6~32のアルキル基またはアルケニル基であり、Xは、端結合、O、S、COO、またはCONHであり、Arは、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基、または複素環基であり、nおよびmは、何れも1~3の自然数である。)で示される化合物が挙げられる。前記化合物としては、具体的にはノニルフェノールなどのアルキルフェノール類などが挙げられる。

【0154】前記ネガ型レーザ製版層形成液には、さらに可塑剤なども配合できる。

【0155】前記ポジ型レーザ製版層は、(F)アルカリ可溶性高分子、(G)アルカリ溶解阻害剤、および(H)赤外線吸収剤を適宜の溶剤に溶解または懸濁させたポジ型レーザ製版層形成液により形成できる。

【0156】アルカリ可溶性高分子(F)としては、たとえばフェノール樹脂、クレゾール樹脂、ノボラック樹

脂、ピロガロール樹脂、およびポリ（ヒドロキシステレン）などのフェノール性水酸基を有するフェノール系ポリマー、少なくとも一部のモノマー単位がスルホンアミド基を有するポリマーであるスルホンアミド基含有ポリマー、N-（p-トルエンスルホニル）（メタ）アクリルアミド基などの活性イミド基を有するモノマーの単独重合または共重合により得られる活性イミド基含有ポリマーなどが使用できる。

【0157】アルカリ溶解阻害剤（G）としては、加熱などによりアルカリ可溶性高分子（F）と反応してアルカリ可溶性高分子（F）のアルカリ可溶性を低下させる化合物が挙げられ、具体的には、スルホン化合物、アンモニウム塩、スルホニウム塩、およびアミド化合物などが挙げられる。たとえば、アルカリ可溶性高分子（F）として前記ノボラック樹脂を用いる場合には、アルカリ溶解阻害剤（G）としてスルホン化合物の一種であるシアニン色素が好ましい。

【0158】赤外線吸収剤（H）としては、スクワリウム色素、ピリリウム色素、カーボンブラック、不溶性アゾ染料、アントラキノン系染料など、750～1200nmの赤外域に吸収領域があり、光/熱変換能を有する色素、染料、および顔料が挙げられる。

【0159】光重合型レーザ製版層は、（I）分子末端にエチレン性不飽和結合を有するビニル重合性化合物を含有する光重合型レーザ製版層形成液により形成できる。前記光重合型レーザ製版層形成液には、必要に応じて、（J）光重合開始剤、および（K）増感剤などを配合できる。

【0160】ビニル重合性化合物（I）としては、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルであるエチレン性不飽和カルボン酸多価エステル、前記エチレン性不飽和カルボン酸と多価アミンとからなるメチレンビス（メタ）アクリルアミド、キシリレン（メタ）アクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸多価アミドなどが挙げられる。

【0161】ビニル重合性化合物（I）としては、他に、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレンなどの芳香族ビニル化合物、および（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどのエチレン性不飽和カルボン酸モノエステルなども使用できる。

【0162】光重合開始剤（J）としては、ビニル系モ

ノマーの光重合に通常に使用される光重合開始剤が使用できる。

【0163】増感剤（K）としては、チタノセン化合物、トリアジン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物、シアニン色素、メロシアニン色素、キサントゲン色素、クマリン色素などが挙げられる。

【0164】前記ネガ型レーザ製版層形成液、ポジ型レーザ製版層形成液、または光重合型レーザ製版層形成液に使用される溶剤、および前記ネガ型レーザ製版層形成液、ポジ型レーザ製版層形成液、または光重合型レーザ製版層形成液の塗布方法については、「（3-1）可視光露光型製版層」のところで述べた溶剤および塗布方法と同様である。

【0165】なお、前記光重合型レーザ製版層を形成するときは、シラン化合物を水、アルコール、またはカルボン酸で部分分解して得られる部分分解型シラン化合物などの反応性官能基を有するシリコン化合物で、平版印刷版用支持体の粗面化面を予め処理すると、平版印刷版用支持体と前記光重合型レーザ製版層との接着性が向上するから好ましい。

【0166】（3-3）製版

前記平版印刷原版を、必要に応じて適宜の大きさに裁断して露光・現像して製版する。

【0167】感光性製版層を有する平版印刷原版の場合には、印刷画像が形成された透明フィルムを重ねて通常の可視光により露光し、その後現像を行うことにより製版できる。

【0168】レーザ露光型製版層を有する平版印刷原版の場合には、各種レーザ光を照射して前記印刷画像を直接書き込むことにより、露光し、その後現像することにより製版できる。

【0169】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明につきさらに詳細に説明する。

【0170】（実施例1）

《平版印刷版用支持体の作製》表1に示す組成を有するアルミニウム地金の溶湯を、脱ガスし、濾過した後、通常の方法で鑄造して鑄塊を得た。

【0171】

【表1】

| Fe    | Si    | Cu    | Ti    | Mn    | Mg    | Zn    | Cr    | Alおよび<br>不可避不純物 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 0.313 | 0.056 | 0.016 | 0.027 | 0.005 | 0.012 | 0.003 | 0.007 | 残り              |

（単位は重量%である）

【0172】得られた鑄塊の両面を面削して厚さ500mm、幅1000mm、長さ3500mmにした後、均熱処理を施し、熱間圧延および冷間圧延により、厚さ

1.5mmのアルミニウム合金板を得た。

【0173】前記アルミニウム合金板を、360℃で1時間、中間焼鈍処理し、圧下率80%で仕上げ冷間圧延

し、さらに仕上げ焼鈍処理して、厚さ0.3mmのアルミニウムウェブを得た。

【0174】前記アルミニウムウェブを、目視で傷が認められない程度までバフ研磨し、次いで、室温の10% HF水溶液で45秒間エッチング処理した。光学顕微鏡を用い、偏光フィルタを通して15倍の倍率でこのアルミニウムウェブの表面を観察したところ、幅200 $\mu$ m以下のアルミニウム結晶粒が全面に見られた。

【0175】1. 粗面化

前記アルミニウムウェブに、以下の工程からなる粗面化処理を施した。

【0176】(1)前段アルカリエッチング工程

(1a)前段デスマット工程

(2)電解粗面化工程

(3)後段アルカリエッチング工程

(3a)後段デスマット工程

前記工程のそれぞれが終了する毎に、ニップローラで処理液を切り、水洗を行った。前記水洗は、扇形のスプレーパターンを描くスプレーチップを管に100mm間隔で設けた水洗ノズルを用い、前記アルミニウムウェブの両面に前記水洗ノズルから水を噴射することにより行った。前記水洗ノズルは、前記スプレーチップの吐出口から前記アルミニウムウェブの搬送面までの距離が100mmになるように配置した。さらに、水洗処理後に、前記アルミニウムウェブの表面に付着した水滴をニップローラで切った。

【0177】前段アルカリエッチング工程(1)、前段デスマット工程(1a)、後段アルカリエッチング工程(3)、および後段デスマット工程(3a)においては、処理液を、前記アルミニウムウェブの両面に吹き付けた。これらの工程においては、前記アルミニウムウェブに前記処理液を吹き付けるのに、管に、50mmの間隔で直径4mmの噴射孔を開けた処理液スプレーノズルを用いた。前記処理液スプレーノズルは、前記噴射孔から前記アルミニウムウェブの搬送面までの距離が50mmになるように配置した。

【0178】前段アルカリエッチング工程(1)～後段デスマット工程(3a)の各工程について以下に詳細に説明する。

【0179】(1)前段アルカリエッチング工程

前段アルカリエッチング工程においては、水酸化ナトリウムおよびアルミニウムイオンをそれぞれ27重量%および6.5重量%含有し、液温が70℃のアルカリ溶液を処理液として用いた。前記アルミニウムウェブの粗面化面の溶解量が6g/m<sup>2</sup>であり、前記粗面化面とは反対側の面の溶解量が1g/m<sup>2</sup>になるように、前記処理液スプレーノズルを用いて前記アルミニウムウェブの両面に前記アルカリ溶液を噴き付け、エッチング処理を行った。

【0180】前記アルカリ溶液における水酸化ナトリウ

ムおよびアルミニウムイオンの濃度については、前記アルカリ溶液の温度、比重、および導電率と、水酸化ナトリウムおよびアルミニウムイオンの濃度との関係を予め求めておき、前記アルカリ性水溶液の温度、比重、および導電率を測定して前記測定結果に基づいて水酸化ナトリウムおよびアルミニウムイオンの濃度を求め、前記水酸化ナトリウムおよびアルミニウムイオンの濃度が一定になるように、水と48重量%水酸化ナトリウム溶液とを補充することにより制御した。

【0181】(1a)前段デスマット工程

前記エッチング処理を施されたアルミニウムウェブの両面に、前記処理液スプレーノズルにより、次ぎに行なう電解粗面化工程で使用した塩酸溶液の廃液を液温45℃で2秒間噴き付けてデスマット処理を行なった。

【0182】(2)電解粗面化工程

図1における交流電解槽2を3台縦列に配設した電解粗面化装置を用い、塩酸の濃度が7.5g/リットルであり、アルミニウムイオンの濃度が5g/リットルになるように、塩酸に塩化アルミニウムを添加して調製した液温45℃の塩酸水溶液中で前記アルミニウムウェブを電解粗面化処理した。

【0183】前記アルミニウムウェブには、交番波形電流として、周波数が60Hzの商用交流を、誘導電圧調整器および変圧器を用いて電流・電圧調整することにより発生させたサイン波電流を印加した。前記アルミニウムウェブが陽極時の電気量の総和は400C/dm<sup>2</sup>であり、電流密度は、前記アルミニウムウェブのアノード反応時およびカソード反応時の何れにおいても50A/dm<sup>2</sup>であった。

【0184】前記塩酸水溶液の塩酸およびアルミニウムイオンの濃度については、温度、導電率、および超音波伝播速度と、塩酸およびアルミニウムイオン濃度との関係を求め、前記3つの交流電解槽の何れにおいても、前記塩酸水溶液の温度、導電率、および超音波伝播速度が所定の値になるように、濃度35重量%の濃塩酸と水とを給液ノズルから電解槽本体内部に添加し、余剰の塩酸水溶液をオーバーフローさせることにより、一定に保持した。

【0185】(3)後段アルカリエッチング工程

処理液として、水酸化ナトリウムおよびアルミニウムイオンをそれぞれ5重量%および0.5重量%含有し、液温が45℃のアルカリ溶液を用い、前記アルミニウムウェブにおける粗面化面および反対側の面の何れも、溶解量が0.1g/m<sup>2</sup>になるように、エッチング処理を施した。

【0186】前記アルカリ溶液中の水酸化ナトリウムおよびアルミニウムイオンの濃度も、前記前段アルカリエッチング工程(1)の場合と同様にして制御した。

【0187】(3a)後段デスマット工程

後段アルカリエッチング工程でエッチング処理を施した



アルミニウムウェブの両面に、硫酸およびアルミニウムイオンをそれぞれ300g/リットルおよび5g/リットル含有する液温70℃の硫酸水溶液を噴き付けて2秒間デスマット処理を行なった。

【0188】前記硫酸水溶液中の硫酸およびアルミニウムイオンの濃度については、温度、比重、および導電率と、硫酸およびアルミニウムイオン濃度との関係を求め、前記硫酸水溶液の温度、比重、および導電率が所定の値になるように、濃度50重量%の硫酸と水とを補充して硫酸およびアルミニウムイオンの濃度を一定に保持した。

#### 【0189】2. 陽極酸化処理工程

硫酸およびアルミニウムイオンを、それぞれ100g/リットルおよび5g/リットル含有する液温50℃の硫酸水溶液中において、陽極酸化皮膜の量が2.4g/m<sup>2</sup>になるように、前記アルミニウムウェブに直流を印加した。

【0190】前記硫酸水溶液中における硫酸およびアルミニウムイオンの濃度の制御は、前記後段デスマット工程の場合と同様にして制御した。

【0191】前記平版印刷版用支持体の表面を走査型電子顕微鏡で倍率750倍で観察したところ、平版印刷版用として好適な形状の均一な凹凸が形成されていることが判った。

【0192】前記平版印刷版用支持体を乾燥し、粗面化面に下塗り層を形成し、前記下塗り層の上に、乾燥膜厚2.0g/m<sup>2</sup>のポジ型感光層を形成した。前記粗面化面の裏側には、飽和共重合ポリエステル樹脂（商品名：ケミットK-1294、（株）東レ製）1.0重量部をメチルエチルケトン100重量部に溶解した溶液に界面活性剤（商品名：ラビゾールB-80、日本油脂（株）製）0.05重量部を添加したバックコート層形成液を塗布して乾燥し、厚み0.2μmのバックコート層を形成した。

【0193】得られた平版印刷原版を常法にしたがって露光・現像して平版印刷版を作製した。

【0194】この平版印刷版を、バーニングプロセス中で300℃、8分間加熱してバーニング処理したところ、バーニング処理後の引張り強度は、13kg/mm<sup>2</sup>であって伸びが9%であり、バーニング処理を行なわなかった平版印刷版と同様に良好な作業性を有することが判った。

【0195】この平版印刷版の非画像部の面質は均一であり、検版性に優れていた。そして、オフセット印刷に使用したところ、印刷物の非画像部へのインキの付着が見られず、印刷物の画質および印刷枚数の点でも非常に優れていることがわかった。

【0196】（実施例2）実施例1と同様のアルミニウムウェブを用い、電解粗面化装置として、図2に示すフラット型の交流電解槽と補助電解槽とを有するものを3

台直列に配設したものを使用し、前記交流電解槽に、交番波形電流として台形波電流を印加して電解粗面化処理を行なった以外は、実施例1と同様にして粗面化処理および陽極酸化処理を行なって平版印刷版用支持体を作製した。

【0197】前記台形波電流の周波数は60Hzであり、電流値が0から正または負のピークに達するまでの立ち上がり時間 $t_p$ は、アルミニウムウェブのアノード反応時およびカソード反応時の何れにおいても2msecであり、ピーク時の電流密度は、アノード反応時およびカソード反応時の何れにおいても50A/dm<sup>2</sup>であった。また、前記アルミニウムウェブが陽極時の電気量の総和は400C/dm<sup>2</sup>であった。

【0198】前記平版印刷版用支持体の粗面化面を走査型電子顕微鏡で倍率750倍で観察したところ、平版印刷版用として好適な均一な凹凸が形成されていることが判った。

【0199】前記平版印刷版用支持体に、実施例1と同様の手順に従ってポジ型の感光層およびバックコート層を形成して平版印刷原版を得た。

【0200】得られた平版印刷原版を、実施例1と同様の条件でバーニング処理したところ、バーニング処理後の引張り強度が13kg/mm<sup>2</sup>であって伸びが9%であり、バーニング処理を行なわなかった平版印刷版と同様に作業性が良好であった。

【0201】この平版印刷版の非画像部の面質は均一であり、検版性に優れていた。そして、オフセット印刷に使用したところ、印刷物の非画像部へのインキの付着が見られず、印刷物の画質および印刷枚数の点でも非常に優れていることがわかった。

【0202】（実施例3）前段アルカリエッチング工程の前に機械的粗面化処理を行ない、電解粗面化工程において、アルミニウムウェブが陽極時の電気量の総和が500C/dm<sup>2</sup>になるように電解粗面化処理を行なった以外は、実施例1と同様にして粗面化処理および陽極酸化処理を行なった。

【0203】前記機械的粗面化処理は、以下のようにして行なった。

【0204】研磨材スラリーとして、比重1.12の珪砂を水に懸濁させた懸濁液を用い、前記アルミニウムウェブの搬送方向に沿って、前記アルミニウムウェブの搬送経路である搬送面の上方にローラ状ブラシを3個配設した機械的粗面化装置によって、機械的粗面化処理を行なった。

【0205】ローラ状ブラシとしては、毛長50mmの3号ナイロンブラシを、直径300mmのステンレス鋼製ローラの表面に密になるように植毛したものを用いた。

【0206】前記機械的粗面化装置においては、前記搬送面を挟んで前記ローラ状ブラシの反対側に、前記ロー



ラ状ブラシ1個につき、直径200mmのステンレス鋼製の支持ローラを2個づつ配設した。前記支持ローラは、中心間の距離が300mmになるように配設した。

【0207】ローラ状ブラシは、機械的粗面化処理後のアルミニウムウェブの平均表面粗さが0.3~0.35 $\mu\text{m}$ になるような圧力で前記アルミニウムウェブに押し付け、粗面化面における回転方向が前記アルミニウムウェブの搬送方向と同方向になるように回転させた。前記ローラ状ブラシを前記アルミニウムウェブに押し付ける圧力は、前記ローラ状ブラシを回転させる駆動モータの負荷に基づいて制御した。

【0208】なお、前記研磨材スラリーの温度と比重とから前記研磨材スラリー中の珪砂の濃度を連続的に求め、前記濃度が一定になるように、水および珪砂を補充しつつ、機械的粗面化処理を行なった。また、機械的粗面化処理において粉碎され、細粒化した珪砂は、サイクロンで連続的に除去し、前記研磨材スラリー中の珪砂の粒度分布がほぼ一定になるようにした。機械的粗面化処理中の珪砂の粒径は、1~15 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、レーザ粒度分布計（株）堀場製作所製、LA910型）で測定したところ、平均粒径は8 $\mu\text{m}$ であった。

【0209】得られた平版印刷版用支持体の粗面化面を走査型電子顕微鏡で倍率750倍で観察したところ、平版印刷版用として好適な形態の均一な凹凸が全面に形成されていることが認められた。

【0210】得られた平版印刷原版を、実施例1と同様

〔下塗り液組成〕

|               |            |
|---------------|------------|
| ジヒドロキシエチルグリシン | … 0.05重量部  |
| メタノール         | … 94.95重量部 |
| 水             | … 5.00重量部  |

前記下塗り層の上に、以下の組成を有する感光性樹脂溶液を塗布して100℃で2分間乾燥してポジ型の可視光露光型製版層を形成し、ポジ型の平版印刷原版を作製し

〔感光性樹脂溶液の組成〕

|   |         |
|---|---------|
| a. ナフトキノーン-1、2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化合物 | … 0.73g |
| b. クレゾールノボラック樹脂   | … 2.00g |
| c. オイルブルー#603（オリエント化学（株）製）                              | … 0.04g |
| d. エチレンジクロリド  | … 16g   |
| e. 2-メトキシエチルアセテート                                       | … 12g   |

得られた平版印刷原版を以下の手順に従って露光・現像し、印刷試験を行なった。

【0217】前記平版印刷原版を、真空焼杯中、透明ポジティブフィルムを通して1mの距離から3kWのメタルハライドランプにより50秒間露光を行なった。その後、SiO<sub>2</sub>とNa<sub>2</sub>Oとのモル比が1.74の珪酸ナトリウム5.26%水溶液（pH=12.7）により現像し、ガム引きして平版印刷版を作製した。

【0218】印刷機として、オーレリア社製のハリス印刷機を使用し、湿し水としては、富士写真フィルム

の条件でバーニング処理したところ、バーニング処理後の引張り強度が13kg/mm<sup>2</sup>であって伸びが9%であり、バーニング処理を行なわなかった平版印刷版と同様に作業性が良好であった。

【0211】この平版印刷版の非画像部の面質は均一であり、検版性に優れていた。そして、オフセット印刷に使用したところ、印刷物の非画像部へのインキの付着が見られず、印刷物の画質および印刷枚数の点でも非常に優れていることがわかった。

【0212】（実施例4）液温40℃、濃度2.0g/リットルのジメチルアミノボラン水溶液を、実施例1で述べた処理液スプレーノズルを用いて前記アルミニウムウェブの表面に5秒間噴霧し、表面を活性化してから電解粗面化処理を行なった以外は、実施例1または実施例3と同様の手順に従って粗面化処理および陽極酸化処理を行なって平版印刷版用支持体を得た。

【0213】得られた平版印刷版用支持体の粗面化面を走査型電子顕微鏡で倍率750倍で観察したところ、平版印刷版用として好適な形態の均一な凹凸が全面に形成されていることが認められた。

【0214】（実施例5）実施例1~4で得られた平版印刷版用支持体の粗面化面に、下記の組成の下塗り液を塗布して80℃で30秒間乾燥し、下塗り層を形成した。乾燥後の下塗り層の量は、10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0215】

た。乾燥後の製版層の重量は2.5g/m<sup>2</sup>であった。

【0216】

（株）製のEU-3（1:100）にイソプロパノールを10%添加したものを使用した。インキとしては、大日本インキ化学工業（株）製のグラフG（S）紅を使用した。

【0219】1000枚印刷後の前記印刷機のブランケットへのインキの付着具合を目視で評価した結果、ブランケットへのインキの付着は殆ど見られず、良好な印刷特性を示すことが判った。

【0220】（実施例6）実施例1~4で得られた平版印刷版用支持体を、特開昭59-101651号公報に

記載されているように、液温30℃、濃度1重量%の3号珪酸ナトリウム溶液に10秒間浸漬して親水化した。

【0221】親水化した平版印刷版用支持体の粗面化面に、前記公開特許公報の実施例1に記載されているように、主にメチルメタクリレート/エチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム共重合体（モノマー単位のモル比…50：30：20、平均分子量約60,000）からなり、皮膜

【感光性樹脂溶液の組成】

- a. 2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体  
(米国特許第4,123,276号明細書の実施例1に記載のもの) …0.87g
- b. p-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの縮合物の2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸塩  
…0.1g
- c. オイルブルー#603（オリエント化学工業（株）製）  
…0.03g
- d. メタノール …6g
- e. 2-メトキシエタノール …4g

乾燥後の被膜量は、2.0g/m<sup>2</sup>であった。

【0224】得られた平版印刷原版を以下の手順に従って露光・現像し、印刷試験を行なった。

【0225】前記平版印刷原版を、真空焼杯中で、透明

- ・ベンジルアルコール 450g
- ・トリエタノールアミン 150g
- ・モノエタノールアミン 10g
- ・t-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム 150g
- ・亜硫酸ナトリウム 30g
- ・イオン交換水 8420g

の現像液で現像処理し、ガム引きして平版印刷板を作製した。

【0226】印刷特性の評価は、実施例5と同様にして行なった。良好な印刷特性を示すことが判った。

【0227】（実施例7）実施例1～4で得られた平版印刷版用支持体を、特開2000-62333号公報に記載されているように、液温30℃、濃度1重量%の3号珪酸ナトリウム溶液に10秒間浸漬して親水化した。

【0228】親水化した平版印刷版用支持体の粗面化面に、前記公開特許公報の実施例1に記載されているように、以下の組成の下塗り液を塗布して80℃で30秒間

量が0.05g/m<sup>2</sup>の下塗り層を形成した。下塗り層は、100℃で30秒間乾燥した。

【0222】前記下塗り層の上に、以下の組成を有する感光性樹脂溶液を塗布して120℃で40秒間乾燥してネガ型の可視光露光型製版層を形成し、ネガ型の平版印刷原版を作製した。

【0223】

ネガティブフィルムを通して0.7mの距離から3kWのメタルハライドランプにより50秒間露光を行なった。その後、下記組成：

【0229】【下塗り液組成】

- a. β-アラニン …0.5g
- b. メタノール …95g
- c. 水 …5g

次いで、以下の組成を有するポジ型レーザ製版層形成液溶液を前記下塗り層の上にワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量が1.8g/m<sup>2</sup>になるように塗布して120℃で2分間乾燥させ、ポジ型レーザ製版層を形成した。

【0230】

【ポジ型レーザ製版層形成液溶液の組成】

- a. アルカリ可溶性高分子A …0.7g
- b. 2,6-ジメチレン-（4,5-ナフタレン-1,2,3-トリメチルピロール）-4-モノクロロ-5,6-プロパン-ヘプテン-メチルベンゼンスルホネート【シアニン色素（アルカリ溶解阻害剤）】 …0.1g
- c. テトラヒドロ無水フタル酸 …0.05g
- d. ピクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンに変えた染料 …0.02g
- e. 弗素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製） …0.05g
- f. γ-ブチロラクトン …8g

- g. メチルエチルケトン … 8 g  
 h. 1-メトキシ-2-プロパノール … 4 g

なお、アルカリ可溶性高分子Aは、以下の手順に従って合成した。

【0231】攪拌機、冷却管、および滴下漏斗を備えた500mlの三口フラスコに、メタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロ酢酸エチル39.1g(0.26モル)、およびアセトニトリル200mlを仕込み、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌し、トリエチレンアミン36.4g(0.36モル)を、前記滴下漏斗を用いて約1時間かけて加えた。

【0232】トリエチレンアミンを添加後、室温で30分間攪拌し、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に加温しながら1時間攪拌した。

【0233】1時間攪拌後、前記三口フラスコの内容物を水中に空けてスラリー状にし、固形物を濾取してN-(p-アミノスルフェニル)メタクリルアミドの白色固体を得た。

【0234】前記N-(p-アミノスルフェニル)メタクリルアミド5.04g(0.021モル)とメタクリル酸エチル2.05g(0.018モル)とアクリロニトリル1.11g(0.021モル)とN,N-ジメチルアセトアミド20gとを仕込み、65℃に加熱して、

〔アルカリ現像液1の組成〕

- a. 水酸化ナトリウム … 2.8重量%  
 b. シリカ … 2.0重量%  
 c. ノニオン性界面活性剤  
 (ブルニックPE-3100、BASF社製) … 0.5重量%  
 d. 水 … 94.7重量%

〔アルカリ現像液2の組成〕

- a. 水酸化カリウム … 2.8重量%  
 b. D-ソルビット … 2.5重量%  
 c. ジエチレントリアミンペンタ(メチレンスルホン酸)5Na塩 … 0.1重量%  
 d. ノニオン性界面活性剤  
 (ブルニックP-85、旭電化工業(株)製) … 0.5重量%  
 e. 水 … 94.5重量%

前記平版印刷版を用いて印刷を行なったところ、良好な印刷性能を有していることが判った。

【0239】(実施例8)実施例1~4で得られた平版印刷版用支持体を、特開2000-62333公報の実施例2に記載されているように、以下の組成の下塗り液を、乾燥後の塗布量が11mg/m<sup>2</sup>になるように塗布し、80℃で30秒間乾燥させ、下塗り層を形成した。

【0240】〔下塗り液組成〕

- a. β-アラニン … 0.1g

〔ネガ型レーザ製版層形成液溶液の組成〕

- a. ノニルフェノール(酸架橋性化合物) … 0.05g  
 b. 2,4,6-トリメトキシシアゾニウム-2,6-ジメチルベンゼン

V-65(和光純薬(株)製)0.15gを仕込んで窒素気流下で2時間攪拌した。

【0235】生成した反応物に、さらに前記N-(p-アミノスルフェニル)メタクリルアミド5.04g(0.021モル)とメタクリル酸エチル2.05g(0.018モル)とアクリロニトリル1.11g(0.021モル)とN,N-ジメチルアセトアミド20gとV-65(和光純薬(株)製)0.15gとの混合物を2時間かけて滴下して重合反応を行なった。

【0236】反応終了後、得られた反応液にメタノールを40g加え、30分間混合後、析出物を濾取し、乾燥して白色のアルカリ可溶性高分子Aが15g得られた。前記アルカリ可溶性高分子Aの分子量は、53,000であった。

【0237】得られた平版印刷原版を、出力500mW、波長830nm、ビーム径17μmの半導体レーザ装置を用いて5m/秒の主走査速度で印刷画像を直接書き込み、下記の組成を有するアルカリ現像液1またはアルカリ現像液2で30秒間現像して平版印刷版を作製した。

【0238】

- b. フェニルスルホン酸 … 0.05g  
 c. メタノール … 40g  
 d. 水 … 60g

次いで、以下の組成を有するネガ型レーザ製版層形成液溶液を前記下塗り層の上にワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量が1.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布して120℃で2分間乾燥させ、ネガ型レーザ製版層を形成した。

【0241】

|   |          |
|---|----------|
| ルホネート（酸前駆体）   | …0.3 g   |
| c. 架橋剤A（酸架橋性化合物）  | …0.5 g   |
| d. ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（アルカリ可溶性樹脂）   | …1.5 g   |
| e. 2,6-ジメチレン-（4,5-ナフタレン-1,2,3-トリメチルピロール）-4-モノクロロ-5,6-プロパン-ヘプテン-メチルベンゼンスルホネート（シアニン色素、赤外線吸収剤） | …0.07 g  |
| f. アイゼンスピロンブルーC-RH（保土ヶ谷化学（株）製）  | …0.035 g |
| g. メガファックF-177（大日本インキ化学工業（株）製、弗素系界面活性剤）   | …0.01 g  |
| h. メチルエチルケトン  | …12 g    |
| i. メチルアルコール   | …10 g    |
| j. 1-メトキシ-2-プロパノール  | …8 g     |

なお、前記架橋剤Aは、以下の手順で合成した。

【0242】1- $[\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha$ , $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンを水酸化カリウム水溶液中でホルマリンと反応させた。

【0243】得られた反応液を硫酸酸性にし、晶析させて、純度92%の架橋剤Aを得た。

【0244】前記ネガ型レーザ製版層を形成した平版印刷原版を、半導体レーザ装置を用いて露光し、現像液PD-4（富士写真フイルム（株）製、1:8水希釈液）に浸漬して現像した。

【0245】前記平版印刷版を用いて印刷を行なったところ、良好な印刷性能を有していることが判った。

#### 〔光重合型レーザ製版層形成液の組成〕

|   |         |
|---|---------|
| a. ペンタエリトリールテトラアクリレート（ビニル重合性化合物）                  | …1.5 g  |
| b. アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合比80/20）               | …2.0 g  |
| c. 1,2-(p-スチリルフェニル)-4,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン（増感剤） | …0.2 g  |
| d. プロピレングリコールモノメチルエステル                            | …20 g   |
| e. メチルエチルケトン                                      | …20 g   |
| f. メガファックF-177（大日本インキ化学工業（株）製、弗素系界面活性剤）           | …0.03 g |
| g. 油性染料（ビクトリアピュアブルーBOH）                           | …0.02 g |

前記光重合型レーザ製版層を形成した平版印刷原版を、YAGレーザを用いて0.0132mW/cm<sup>2</sup>の露光量で露光し、実施例7に記載のアルカリ現像液1に浸漬して現像した。

【0249】前記平版印刷版を用いて印刷を行なったところ、良好な印刷性能を有していることが判った。

【0250】（実施例10）実施例1～4において、各工程の終了後に水洗を行なう代わりにドライアイス粉末を吹付けて洗浄した以外は、同様の手順に従って平版印刷

【0246】（実施例9）特開2000-62333公報の実施例3に記載されているように、メチレンエトキシシラン50g、酢酸1.1g、蒸留水7.7g、およびエタノール100gを室温で混合し、次いで80℃に加熱してゾルを調製した。得られたゾルを、実施例1～4で得られた平版印刷版用支持体に乾燥後の塗布量が20mg/m<sup>2</sup>になるように塗布し、170℃で10分間乾燥させて下塗り層を形成した。

【0247】次いで、以下の組成を有する光重合型レーザ製版層形成液を、乾燥後の塗布量が1.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布して乾燥させ、光重合型レーザ製版層を形成した。

#### 【0248】

版用支持体を作製した。

【0251】洗浄工程において排出される廃液の量が大幅に減少したので、廃液処理に必要なコストも大幅に減少した。

【0252】（比較例1）表2に示す組成を有するアルミニウム地金を用いた以外は、実施例1と同様の手順に従って平版印刷原版を作成した。

#### 【0253】

#### 【表2】

| Fe  | Si  | Cu   | Ti   | Mn  | Mg  | Zn  | Cr  | Alおよび<br>不可避不純物 |
|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| 0.3 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 残り              |

(単位は重量%である)

【0254】得られた平版印刷原版を実施例1と同様の手順に従って露光・現像し、バーニング処理したところ、バーニング処理後の平版印刷版は、腰が無く、作業性が非常に悪かった。

【0255】

【発明の効果】本発明によれば、再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板を用いた場合にも、より少ない電気量で均一なハニカムピットが形成できる平版印刷版用支持体の製造方法、平版印刷版用支持体、および平版印刷原版が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係る平版印刷版用支持体の製造方法において使用される電解粗面化装置のうち、フラット型交流電解槽を備えるものの一例を示す切断図である。

【図2】図2は、フラット型交流電解槽を備える電解粗面化装置の別の例を示す切断図である。

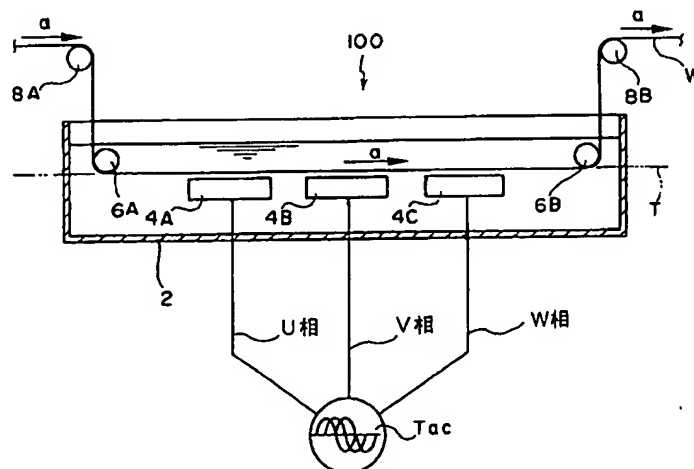
【図3】図3は、本発明に係る平版印刷版用支持体の製造方法において使用される電解粗面化装置のうち、ラジアル型交流電解槽を備えるものの一例を示す切断図である。

【符号の説明】

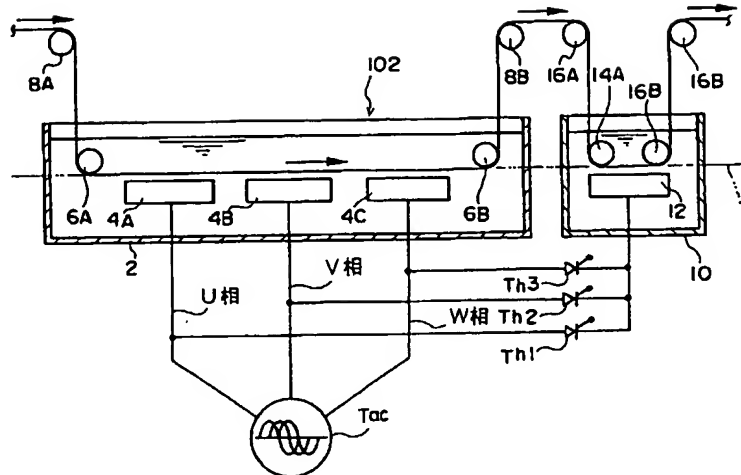
2 交流電解槽  
4A 主極  
4B 主極  
4C 主極

6A 搬送ローラ  
6B 搬送ローラ  
8A 導入ローラ  
8B 導出ローラ  
10 補助電解槽  
12 補助電極  
14A 搬送ローラ  
14B 搬送ローラ  
16A 導入ローラ  
16B 導出ローラ  
Th1 サイリスタ  
Th2 サイリスタ  
Th3 サイリスタ  
Th4 サイリスタ  
20 交流電解槽  
22 交流電解槽本体  
24 送りローラ  
26A 主極  
26B 主極  
28A 給液ノズル  
28B 給液ノズル  
30A 上流側案内ローラ  
30B 下流側案内ローラ  
32 溢流槽  
34 補助電解槽  
36 補助電極

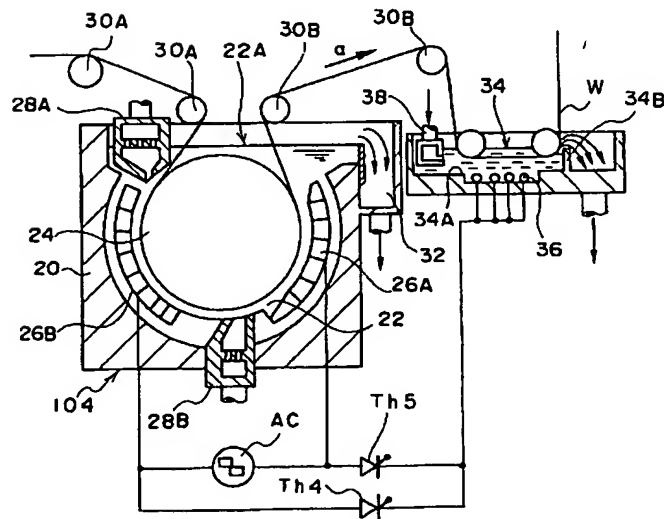
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号  | F I           | テ-マ-ド (参考) |
|-----------------|-------|---------------|------------|
| C 2 2 C 21/00   |       | C 2 2 C 21/00 | M          |
| C 2 3 C 28/00   |       | C 2 3 C 28/00 | Z          |
| C 2 3 F 1/00    | 1 0 4 | C 2 3 F 1/00  | 1 0 4      |
|                 | 1/36  |               | 1/36       |
| C 2 3 G 5/00    |       | C 2 3 G 5/00  |            |
| C 2 5 D 11/04   |       | C 2 5 D 11/04 | E          |
|                 | 11/18 |               | 11/18      |
|                 | 3 0 1 |               | 3 0 1 A    |
|                 | 3 1 3 |               | 3 1 3      |

(72)発明者 澤田 宏和  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
(72)発明者 上杉 彰男  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H114 AA04 AA14 AA22 AA23 AA24  
BA01 BA10 DA04 EA02 EA08  
EA09 FA04 FA06 GA05 GA08  
GA09 GA38  
4K044 AA06 AB02 BA13 BA21 BB03  
BB14 BC02 CA04 CA16 CA17  
CA53  
4K053 PA10 PA12 QA06 RA01 RA02  
RA12 SA04 TA10  
4K057 WA05 WB05 WB11 WD05 WE21  
WE22 WK01